

ELECTRICALLY CONDUCTIVE PAINT**Publication number:** JP60229966**Publication date:** 1985-11-15**Inventor:** EIKUCHI KICHIJI; KITAMURA HAJIME; TSUCHIDA MICHINORI**Applicant:** SHINETSU CHEM IND CO**Classification:****- international:** C09D5/24; H01B1/22; C09D5/24; H01B1/22; (IPC1-7): C09D5/24**- European:****Application number:** JP19840087243 19840428**Priority number(s):** JP19840087243 19840428[Report a data error here](#)**Abstract of JP60229966**

PURPOSE:To provide an electrically conductive paint for the coating of an electric or electronic circuit, etc., keeping its electrical conductivity stably for a long period, and resistant to the degradation of the electrical conductivity of the coating film even under the exposure to a hot atmosphere, by adding a phosphorous acid ester to a paint composition composed mainly of the powder of copper, etc. and a resin component. **CONSTITUTION:**The objective paint can be prepared by compounding (A) preferably 50-95pts.(wt.) of the powder of copper or a copper alloy with (B) 5-50pts. of a resin component (e.g. acrylic ester resin), and adding (C) 0.1-10pts. of a phosphorous acid ester (e.g. trimethyl phosphite) to 100pts. of the mixture of the components (A) and (B). **EFFECT:**The cost can be reduced compared with a copper-based conductor.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-229966

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月15日

C 09 D 5/24

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性塗料

⑯ 特 願 昭59-87243

⑰ 出 願 昭59(1984)4月28日

⑱ 発 明 者 栄 口 吉 次 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

⑲ 発 明 者 北 村 肇 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

⑳ 発 明 者 土 田 道 則 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信越化学工業株式会社本社内

㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

導電性塗料

2. 特許請求の範囲

1. 銅もしくは銅合金系の粉末状物と樹脂成分を主体とする塗料組成物に亜りん酸エステル類を含有させてなる導電性塗料
2. 銅もしくは銅合金系の粉末状物50～95重量部に対し樹脂成分の配合割合を5～50重量部としてなる特許請求の範囲第1項記載の導電性塗料
3. 銅もしくは銅合金系の粉末状物と樹脂成分の合計量100重量部当り、亜りん酸エステル類の配合割合を0.1～10重量部としてなる特許請求の範囲第1項記載の導電性塗料

3. 発明の詳細な説明

本発明は銅もしくは銅合金系の粉末状物を配合

してなる改良された導電性塗料に関するものである。

最近、電子機器の発達にともない電磁波シールドの要求が高まってきたり、このシールドのための導電性塗料として現在主に銀系もしくはニッケル系の導電材が配合された樹脂塗料が使用されている。他方また電気電子回路の導体として銅ペーストの需要が増大している。しかし、銀の使用はこのものが高価であることから経済的に不利であり、またニッケル系の導電材は導電性の面で性能的に劣る。こうした理由から導電材として銅粉末もしくは銅合金粉末の使用が注目されているが、銅系の粉末は非常に酸化されやすく、調整時に導電性を示しても長期に保存したりまたは塗膜が高湿雰囲気中におかれると直ちに導電性が失われてしまう。

このため銅系の導電材を配合した導電性塗料を電磁波シールドに使用した場合には、徐々に導電

性が低下し電磁波シールド性能が低下してしまうし、また電気電子回路の導体としてもその硬化時あるいは経時劣化により導電性が失われ要求特性を保持できない。

本発明者らはかかる不利欠点を改良すべく鋭意研究した結果、導電材として銅系のものを使用した場合にこれにある種の添加剤を配合することにより経時的な導電性劣化が顕著に抑制されることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は銅もしくは銅合金系の粉末状物と樹脂成分を主体とする塗料組成物に亜りん酸エステル類を含有させてなる導電性塗料に関するものであり、これによれば導電性が一段と向上されると共に長期間安定に維持され、塗膜が高温雰囲気中にさらされても導電性の劣化がきわめて小さく、かつ銅系の導電材を使用する場合に比べて大幅に低コストであるという利点が与えられる。

以下本発明を詳細に説明する。

重量部) に対し後者の樹脂成分を5〜50重量部(好ましくは10〜40重量部)とすることが望ましく、導電材の量が50重量部よりも少ないと目的とする導電性の性質が不充分となるし、一方95重量部を超える多量であると塗膜成形性に劣り、またそのような多量としても導電性はそれ以上に向上しない。

本発明はこのような銅もしくは銅合金系の導電材と樹脂成分とを主体とする塗料組成物に亜りん酸エステル類を配合することにより前記効果を得るものであり、この亜りん酸エステル類としては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリノープテルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリスデアリルホスファイトなどのアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-

本発明に使用される導電材としての銅もしくは銅合金系の粉末は粒径100 μ m以下の球状、樹枝状、リン片状の粉末状物であることが望ましく、該銅合金としては銅と亜鉛、すず、ニッケルあるいは銀等とからなる銅主体(銅50%以上)のものが例示される。

樹脂成分としては一般の塗料に使用されている各種のものが包含され、これにはアクリル酸エステル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂、およびポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、メラミンアルキッド樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化型アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂が例示される。

前記した導電材と上記樹脂成分との配合割合は、前者の50〜95重量部(好ましくは60〜90

ジ-メ-ブチルフェニル)ホスファイトなどのアリールホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、フェニルジ(トリデシル)ホスファイトなどのアルキルアリールホスファイト、シラウリルヒドロゲンホスファイト、ジステアリルヒドロゲンホスファイト、ラウリルフェニルヒドロゲンホスファイト、ジフェニルヒドロゲンホスファイトなどのジエステルヒドロゲンホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、ビスフェノールA-ペンタエリスリトールホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ-トリデシル-ペンタエリスリトール~~ホス~~ホスファイト、ジノニルフェニルペンタエリスリトール~~ホス~~ホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'

ーイソプロピリデンジフェニルジホスファイトなどの二価アルコール系または四価アルコール系のビスホスファイト、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー、ペンタエリスリトール・水素化ビスフェノールA・トリフェニルホスファイト重合合物などのポリホスファイトが例示される。

なお、上記に例示したもののほかにプラスチック安定剤として市販されている亜りん酸エステル類に属するキレーター類も本発明の目的を達成するうえで有効であり、これにはアデカアーガス社のマークC、マーク1500、マークSC101、マークSC102など、あるいは勝田化工社のアドバスタブCH300J、アドバスタブCH400J、アドバスタブCH800Jなどが例示される。

上記した各種亜りん酸エステル類はその使用に当つて1種類のみに限定されず、2種以上を同時に併用してもよいが、配合量は導電材と塗料樹脂成分との合計量100重量部に対し0.1～10重

量部（好ましくは0.5～5重量部）とすることがよく、0.1重量部よりも少ないと添加効果が小さく、一方10重量部を越える多量添加してもそれ以上に効果が出ることはなく、かえつて塗膜の物性が低下するようになる。

本発明にかかわる導電性塗料は通常有機溶剤により塗布可能な濃度に希釈し使用されるものであり、この有機溶剤としてはヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、アルコール類等から選ばれる1種もしくは2種以上の混合溶剤が例示される。

なお、この導電性塗料には必要に応じ可塑剤、硬化促進剤、乾燥剤、増粘剤、皮張り防止剤、たれ防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、樹脂用安定剤などを加えてもよい。

つぎに具体的実施例をあげる。

実施例 1（実験例1～12）

平均粒子径20 μ mの電解銅粉80重量部、第1表に示す種類の樹脂成分（固型分換算）20重量部、および同表に示す種類および量の亜りん酸エステル類を混合機（らいかい機）で充分に混合し導電性塗料を調製した。

上記塗料を厚さ75 μ mのポリエステルフィルムの面に厚さ50 μ mになるようにアプリケーションにより塗膜を形成し、室温にて一昼夜乾燥したのち60℃で5時間通風乾燥し、これを20mm×90mmの大きさの長方形にカットし試験片とした。

この試験片の長手方向の両端それぞれ10mm巾について銀ペーストを塗布して電極となし、横河北辰電機の「デジタルマルチメーター Model 2506 A」を用いて電気抵抗（体積固有抵抗）を測定したところ、それぞれ第1表に示すとおり（初期値）の結果であつた。なお、同表には導電性塗料の耐熱性、耐久性を見るために試験片を100

±2℃の空气中に所定時間放置したのちに該体積固有抵抗を測定した値も併記した。

（樹脂成分の種類）

R-1：アクリル系樹脂、東レ株式会社、商品名「コータックスLE-542」（固型分濃度43重量%）

R-2：ポリウレタン系樹脂、大日本インキ株式会社製（二液型）、商品名「パーノックDN-950、アクリディックA811」

R-3：エポキシ系樹脂、大日本塗料株式会社製（二液型）、商品名「エポニックス#10クリヤー」

（亜りん酸エステル類の種類）

P-1：亜りん酸トリメチル

P-2：亜りん酸トリエチル

P-3：亜りん酸トリローブチル

P-4：亜りん酸トリデシル

P-5: トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェ
ニル) ホスファイト

P-6: マーク0 (アデカア-ガス社製キレ
ター商品名)

P-7: マーク1500 (アデカア-ガス社製
キレーター商品名)

P-8: アドバスタブCH300J (勝田化工
社製キレーター商品名)

第 1 表 (その1)

実 験 法	1	2	3	4	5	6
電 解 銅 粉 (重質部)	80	80	80	80	80	80
樹 脂 成 分 (蜜封部)	R-1 20	同左	同左	R-2 20	同左	同左
亜りん酸エステル類 (重質部)	P-1 0.3	P-2 0.5	P-3 1	P-4 3	P-5 2	P-6 5
体積固有抵抗 (Ωcm)						
初 期 値	9×10^{-3}	7×10^{-3}	4×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	5×10^{-3}
100℃× 10時間後	1×10^{-2}	8×10^{-3}	6×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	4×10^{-3}
100 "	2×10^{-2}	1×10^{-2}	8×10^{-3}	6×10^{-3}	6×10^{-3}	6×10^{-3}
300 "	4×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	7×10^{-3}	7×10^{-3}	7×10^{-3}
500 "	9×10^{-2}	5×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	9×10^{-3}

第 1 表 (その2)

実 験 法	7	8	9	10	11	12
電 解 銅 粉 (重量部)	80	80	80	80	80	80
樹 脂 成 分 (重量部)	R-3 20	同左	R-1 20	R-2 20	R-3 20	R-1 20
亜りん酸エステル類 (重量部)	P-7 7	P-8 3	無添加	無添加	無添加	P-4 0.05
体積固有抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)						
初 期 値	3×10^{-3}	3×10^{-3}	9.2×10^{-2}	9×10^{-2}	8×10^{-2}	1×10^{-2}
100℃×						
10 時間後	3×10^{-3}	4×10^{-3}	4×10^{-2}	7×10^{-2}	7×10^{-2}	6×10^{-2}
100 "	4×10^{-3}	6×10^{-3}	10^6 以上	10^6 以上	10^6 以上	10^6 以上
300 "	5×10^{-3}	9×10^{-3}	"	"	"	"
500 "	1×10^{-2}	2×10^{-2}	"	"	"	"

実施例 2 (実験法 13~20)

第 2 表に示す種類および量の金属成分、樹脂成分(固型分換算)、および亜りん酸エステル類を混合機(らいかい機)で充分に混合し導電性塗料を調製した。

これらの導電性塗料を用いて前例と同様に塗膜を形成し、試験片を作り、同様にして体積固有抵抗を測定したところ、それぞれ第 2 表に示すとおりの結果であつた。

(金属成分の種類)

M-1: 電解銅粉、平均粒子径約 $10 \mu \text{m}$

M-2: スタンプ銅粉(片状銅粉)、平均粒子径約 $40 \mu \text{m}$

M-3: 真ちゆう粉(合金比 Cu: Zn = 90: 10)、平均粒子径約 $40 \mu \text{m}$

M-4: 真ちゆう粉(合金比 Cu: Zn = 70: 30)、平均粒子径約 $40 \mu \text{m}$

(樹脂成分の種類)

R-4: 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(日信化学工業製、商品名"エスレック M PR-TA")のトルエン-メチルソブチルケトン(50/50 重量比)混合溶媒溶液(樹脂濃度 20 重量%)。

(亜りん酸エステル類の種類)

P-9: HBP(城北化学社製の水添ビスフェノール A ホスファイトポリマー)

P-10: JPP3300(城北化学社製のビスフェノール A ペンタエリスリトールホスファイト)

P-11: JPP31(城北化学社製のジノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト)

P-12: JA805[城北化学社製のテトラ(トリデシル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト]

P-13: シフエニルモノ (トリデシル) ホス
フアイト

P-14: J P 260 (城北化学社製のシフエ
ニルハイドロゲンホスフアイト)

第 2 表

実 験 法	13	14	15	16	17	18	19	20
金 属 成 分 (重量部)	M-1 30	M-1 60	M-1 110	M-2 80	M-3 80	M-4 80	M-1 16	M-4 80
樹 脂 成 分 (重量部)	R-4 20	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
亜(人)醇エステル類 (重量部)	P-9 2	P-10 2	P-11 2	P-12 0.3	P-13 3	P-14 8	無添加	P-9 0.05
体積固有抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)								
初 期 値	5×10^{-3}	9×10^{-4}	7×10^{-4}	2×10^{-3}	8×10^{-4}	9×10^{-4}	7×10^{-3}	1×10^{-3}
100℃× 10時間後	5×10^{-3}	1×10^{-3}	9×10^{-4}	2×10^{-3}	8×10^{-4}	9×10^{-4}	10^6 以上	6×10^2
100 "	8×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-3}	3×10^{-3}	9×10^{-4}	1×10^{-3}	"	10^6 以上
300 "	1×10^{-2}	5×10^{-3}	2×10^{-1}	5×10^{-3}	1×10^{-3}	3×10^{-3}	"	"
500 "	3×10^{-2}	9×10^{-3}	5×10^{-1}	7×10^{-3}	3×10^{-3}	7×10^{-3}	"	"